

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07104522 A**

(43) Date of publication of application: **21.04.95**

(51) Int. Cl

**G03G 9/113**

(21) Application number: **05267802**

(22) Date of filing: **01.10.93**

(71) Applicant: **POWDER TEC KK**

(72) Inventor: **SATO YUJI  
OGATA MASAHIRO  
KAYAMOTO KANEO  
HONJO TOSHIO**

(54) **RESIN COATED CARRIER FOR  
ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPER, ITS  
PRODUCTION AND DEVELOPER USING THE  
SAME**

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce a resin coated carrier excellent in environmental stability, having such satisfactory rising characteristics as to instantaneously impart electrostatic chargeability to a toner replenished at the time of printing and excellent also in durability

and to provide a developer using the carrier.

CONSTITUTION: A coating resin layer of silicone resin contg. an aminosilane coupling agent or modified silicone resin is formed on the core material of a carrier to obtain the objective resin coated carrier. The content of the aminosilane coupling agent in the coating resin is 6-25wt.% and the amino equiv. of the coupling agent is 163-235.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-104522

(43) 公開日 平成7年(1995)4月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/113

G 0 3 G 9/ 10 3 5 2

3 6 2

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平5-267802

(22) 出願日 平成5年(1993)10月1日

(71) 出願人 000231970

パウダーテック株式会社  
千葉県柏市十余二217番地

(72) 発明者 佐藤 祐二

千葉県柏市十余二217番地パウダーテック  
株式会社内

(72) 発明者 尾形 正広

千葉県柏市十余二217番地パウダーテック  
株式会社内

(72) 発明者 茅本 金男

千葉県柏市十余二217番地パウダーテック  
株式会社内

(74) 代理人 弁理士 伊東 辰雄 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真現像剤用樹脂コートキャリアおよびその製造方法、並びに該キャリアを用いた現像剤

(57) 【要約】

【目的】 環境安定性に優れ、耐刷時に補給されるトナーに対し、瞬時に帯電能力を付加させることができる立上り特性がよく、耐久性に優れた電子写真現像剤用樹脂コートキャリアおよびその製造方法、並びに該キャリアを用いた現像剤を提供する。

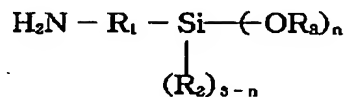
【構成】 キャリア芯材に、アミノシランカップリング剤を含有させたシリコーン系樹脂または変性シリコーン系樹脂からなる被覆樹脂層を有し、該被覆樹脂中のアミノシランカップリング剤の含有割合が6～25重量%、かつアミノシランカップリング剤のアミノ当量が163～235であることを特徴とする電子写真現像剤用樹脂コートキャリア。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 キャリア芯材に、アミノシランカップリング剤を含有させたシリコン系樹脂または変性シリコン系樹脂からなる被覆樹脂層を有し、該被覆樹脂中のアミノシランカップリング剤の含有割合が6～25重量%、かつアミノシランカップリング剤のアミノ当量が163～235であることを特徴とする電子写真現像剤用樹脂コートキャリア。

【請求項2】 前記アミノシランカップリング剤が、下記構造式で表わされる1級のアミノ基を持つ脂肪族系構造である請求項1に記載の電子写真現像剤用樹脂コートキャリア。

## 【化1】



(但し、 $\text{R}_1$ は炭素数1～4のアルキレン基、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ は炭素数1～2のアルキル基、 $n=2$ または3である)

【請求項3】 前記キャリア芯材の表面性指数が1.0～2.1の範囲であり、かつ平均粒子径が20～100 $\mu\text{m}$ である請求項1または2に記載の電子写真現像剤用樹脂コートキャリア。

【請求項4】 前記アミノシランカップリング剤の含有割合が12～22重量%、かつアミノシランカップリング剤のアミノ当量が179～221である請求項1、2または3に記載の電子写真現像剤用樹脂コートキャリア。

【請求項5】 前記被覆樹脂中のキャリア芯材の表面性指数が1.5～2.0の範囲であり、かつ平均粒子径が30～65 $\mu\text{m}$ である請求項3に記載の電子写真現像剤用樹脂コートキャリア。

【請求項6】 アミノシランカップリング剤を、シリコン系樹脂または変性シリコン系樹脂に総量の6～25重量%となるように含有させ、これを溶剤に溶解して樹脂溶液とし、該樹脂溶液をキャリア芯材に均一に塗布して被覆樹脂層を形成した後、180～300℃で被覆樹脂層を焼き付けすることを特徴とする電子写真現像剤用樹脂コートキャリアの製造方法。

【請求項7】 請求項1～5のいずれかに記載のキャリアを用い、該キャリアと非磁性トナーとからなる電子写真用現像剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真用複写機、プリンター等に使用される電子写真現像剤用樹脂コートキャリアおよびその製造方法、並びに該キャリアを用いた現像剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真法に使用される二成分系現像剤

は、トナーとキャリアより構成されており、キャリアは現像ボックス内でトナーと混合攪拌され、トナーに所望の電荷を与え、電荷を帯びたトナーを感光体上の静電潜像に運び、トナー像を形成させる担体物質である。

【0003】キャリアは、マグネットロール上に残り、再び現像ボックスに戻り新たなトナーと再び混合攪拌され繰り返し使用される。

【0004】従って、キャリアとしては、使用期間中、トナーに対しあらゆる環境下で絶えず所望の帯電特性を得られることが要求される。

【0005】しかしながら、従来の現像剤は、攪拌によりキャリア同志の衝突、または現像ボックスとキャリア間の摩擦等により2つの問題が生じる。一つはキャリア表面にトナーが融着し、スペント化が起こる。また、他方ではキャリア表面の被覆樹脂層の剥離、脱落によるキャリア抵抗変化が起こり、初期段階の画像に比べ、耐刷後は、画像の劣化（画像濃度不足、画像上カブリ不良等）を招いている。また、攪拌による現像剤（キャリア）劣化だけでなく、耐刷時の環境変動により、高温高湿時には帯電量が低下し、トナー飛散や画像上カブリ不良が発生する。

【0006】また、低温低湿時には、逆に、帯電量が上昇し、画像濃度不足の問題が発生し、最終的には現像剤の寿命が短くなるのが現状である。特にフルカラー用キャリアとしては、従来の複写機、プリンター等と比べ、印字部分よりベタ部分が大きいため、トナーの感光体への移行量も多く、キャリアの耐久性がさらに要求されてきている。

【0007】このようなスペント化、耐刷時の環境変動により、帯電の安定化を図るため、種々の樹脂を被覆する方法が提案されているが、未だ満足のゆくものは得られていない。

【0008】すなわち、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂で被覆されたキャリアは臨界面張力が低く、キャリア表面にトナーが融着するスペント化が起こり難く、現像剤として寿命が長いといわれているが、逆にトナーとキャリアの帯電能力が弱いため、トナー飛散が多く、機内の汚染、ひいては画像上の欠陥を招き、総合的評価では寿命が短いものであった。

【0009】また、攪拌によるキャリア同志の衝突、または現像ボックスとキャリア間の摩擦等によるキャリア表面の被覆樹脂層の剥離、脱落による画像の劣化（画像濃度不足、画像上カブリ不良等）に対しては、樹脂被覆層の密着性向上のため、シランカップリング剤を用いることが提案されている（特開昭60-19156号公報）。

【0010】しかしながら、被覆層の密着性向上はあるものの、種々の環境条件下での帯電量変動により、トナー飛散、画像上のカブリが発生するという問題点を有する。

【0011】一方、キャリア芯材とシリコン樹脂との密着性向上のため、シランカップリング剤で処理したキャリア芯材の表面に、シリコン樹脂からなる被覆層を設けたキャリア等も記載されている（特開昭62-121463号公報）。

【0012】しかるに、このものはキャリア最表面に有効なアミノ基を有するアミノシランカップリング剤の成分がないため、負極性トナーに対し、十分な帯電能力がなく、耐刷時トナーの飛散が生じ、いぜん満足のいくものは得られなかった。

【0013】また、近年、アミノシランカップリング剤を含有した樹脂層において、2層コートし、中間層と最外層の樹脂の成分または添加剤を変更したものがある

（特開平5-72815号公報、特開平5-134467号公報）。さらに、シリコン樹脂層の厚さ方向に対しシランカップリング剤等について、濃度勾配をつけることを特徴とするキャリアが記載されている（特開平5-204189号公報）。

【0014】これらのキャリアは、キャリア樹脂層中のそれぞれの構成成分が均一でないため、特にシリコン樹脂コートキャリアにおいて放置における経時変化が生じ、樹脂層中の最外層と中間層の硬化にズレが生じ、製造時に当初のトナーとの帯電特性と経時させた後におけるトナーとの帯電特性において大きな差が生じたり、また、導電性物質を添加したものにおいては、高温時、帯電量が低下し、さらに、耐刷時において樹脂層間の剥離、脱落が生じた場合、キャリアの抵抗変化が大きく最終評価では耐久性があるものとはいえない。

【0015】一方、上記のような従来のアミノシランカップリング剤を用いた樹脂コートキャリアにおいて、アミノシランカップリング剤が被膜樹脂に対し、3重量%程度またはそれ以下の含有するものが殆どであり、多いものでも特開昭61-140951号公報に記載されているような樹脂中に5重量%迄である。

【0016】近年、プリンター等の印字部分の多い伝票等に変わり、バーコード等のベタ部の多い画像、グラフィックデザイン等の画像を均一に再現する要求が増えてきており、特にフルカラー等では印字部分よりベタ部分のほうが多く、著しくトナーの消費量および補給量が増加する。電子写真現像プロセスにおいて、あらゆる環境条件の中で、絶えずトナーは所望の帯電特性を維持することが望まれているが、近年の高トナー消費、補給系現像条件では、現状において満足の行くものは得られていない。

【0017】従って、従来のキャリアおよび現像剤では、スペント化を防止し、キャリア被覆層の密着性向上には改善が認められ、アミノシランカップリング剤を用いることにより、若干のトナーへの帯電付与能力は認められるものの、特に高温高湿条件下におけるトナーの立上り帯電特性の良好なものはない。近年のベタ部分の多

いプリンターやフルカラー機に用いられる高解像度のための小粒径トナーおよび高トナー濃度への帯電付与能力は十分ではなく、耐刷時の補給されたトナーに対し、瞬時に帯電量を上げることができず、最終的に十分な耐久性を得られていないのが現状である。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】すなわち、本発明の目的は、環境安定性に優れ、繰り返し複写されることにより新たに補給されるトナーに対し、瞬時に帯電能力を付加させることができる立上り特性のよいキャリアおよびその製造方法を提供することを目的とし、さらには電子写真現像剤の性能向上を図ることを主たる目的とするものである。

【0019】本発明の他の目的は、特にトナーの消費量が多く、高濃度のトナーと接触することの多いフルカラー用現像剤の耐久性向上に適するキャリアおよびその製造方法を提供することにより、さらには現像剤の寿命が延びることにより、1枚当りの複写コストの低減を図ることを目的とする。

【0020】本発明のさらなる目的は、均一層コートによりキャリア、しいては現像剤としての品質上の経時がなく、保存期間の長い現像剤の提供にある。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記した特開昭60-19156号公報に記載のキャリアをさらに改善することについて鋭意、検討した結果、アミノシランカップリング剤を含有したシリコン系樹脂または変性シリコン樹脂で被覆された樹脂コートキャリアにおいて、被覆樹脂中のアミノシランカップリング剤の含有割合およびアミノシランカップリング剤中のアミノ当量と、特に高温高湿時のトナーの帯電能力とに関係があることを見出し、さらに耐刷テスト等を行ない研究を進めた結果、アミノシランカップリング剤の構造およびその被覆層の焼付条件によって、各種環境において帯電の立上り特性がよく、かつ耐久性のある樹脂コートキャリアが得られることを見出し、特にトナーとの接触回数が多いフルカラー機用にはキャリア芯材の表面性、粒径との組合せが有効であることを知見し、本発明の完成に至った。

【0022】すなわち、本発明は、キャリア芯材に、アミノシランカップリング剤を含有させたシリコン系樹脂または変性シリコン系樹脂からなる被覆樹脂層を有し、該被覆樹脂中のアミノシランカップリング剤の含有割合が6～25重量%、かつアミノシランカップリング剤のアミノ当量が163～235であることを特徴とする電子写真現像剤用樹脂コートキャリアにある。

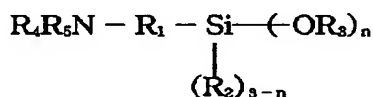
【0023】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の樹脂コートキャリアは、キャリア芯材に、アミノシランカップリング剤を含有したシリコン系樹脂または変性シリコン系樹脂からなる被覆樹脂層を有する。この被

覆樹脂中のアミノシランカップリング剤の含有割合は、6～25重量%であり、好ましくは12～22重量%である。また、特に好ましくは14～18重量%である。アミノシランカップリング剤の含有割合が6重量%未満では、アミノ基の含有量が少なすぎ高湿下でのトナーとの帯電能力が十分に得られない。また、25重量%を超えると、逆に低湿下で帯電量の絶対値が上昇し画像濃度の低下を招いてしまう。また、必要以上に、アミノシランカップリング剤を被覆樹脂中に含有させると、樹脂中の層間剥離等を引き起こし、耐久性が得られない。

【0024】このアミノシランカップリング剤のアミノ当量は163～235であり、好ましくは179～221である。ここでいうアミノ当量とはアミノシランカップリング剤の分子量をアミノシランカップリング剤が保有している窒素の数で割ったものをいう。アミノ当量が163未満となると、アミノシランカップリング剤の末端にあるアミノ基以外に、主鎖中に含まれる2級または3級のアミノ基を有し、その2級または3級のアミノ基は、殆どトナーとの立上り帯電特性には寄与せず、逆に高湿時には帯電特性の変動を引き起こすため好ましくない。また、アミノ当量が235を超えると、帯電付与能力のあるアミノ基が少なく、トナーとの良好な立上り帯電特性が得られない。一般のアミノシランカップリング剤は、下記の一般式で表わすことができる。

【0025】

【化2】

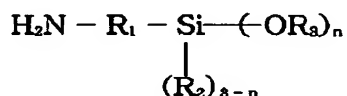


【0026】（但し、R<sub>1</sub>は炭素数1～4のアルキレン基、フェニレン基、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は炭素数1～2のアルキル基、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、アミノメチル基、アミノエチル基またはアミノフェニル基等、n=2または3である）

【0027】しかし、本発明で用いられるアミノシランカップリング剤は、下記式のものが用いられる。

【0028】

【化3】



【0029】（但し、R<sub>1</sub>は炭素数1～4のアルキレン基、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は炭素数1～2のアルキル基、n=2または3である）

【0030】すなわち、本発明ではアミノシランカップリング剤では、上記一般式のR<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>はいずれも水素であるため、1級アミンである。他方、メチル基、エチル基、フェニル基等で置換された2級または3級のアミン

では極性が弱く、トナーとの帯電立上り特性に対して効果が少ない。

【0031】また、上述したようにR<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>が、アミノメチル基、アミノエチル基、アミノフェニル基になると、シランカップリング剤の最先端は、1級アミンであるが、シランから伸びる直鎖の有機基の中のアミノ基は、トナーとの立上り帯電特性に寄与せず、逆に高湿時に水分の影響を受けるため、最先端のアミノ基により初期のトナーとの帯電能力は有するものの、耐刷時に帯電能力が下がり、最終的には寿命が短いものとなる。一例としてN-β-（アミノエチル）-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0032】R<sub>1</sub>は炭素数1～4のアルキレン基、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は炭素数1～2のアルキル基が用いられ、中でもR<sub>1</sub>は炭素数3のアルキレン基、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は炭素数2のアルキル基の組合せが最も好適である。またR<sub>1</sub>はフェニレン基よりも脂肪族系のアルキレン基のほうがその構造上、シリコン系樹脂中、特にメチルシリコン系樹脂に適している。R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>については、R<sub>3</sub>は少なくともn=2であることが必要で、最も好ましくはn=3である。これはシリコン系樹脂または変性シリコン系樹脂中のベースレジンと反応し、強固にアミノシランカップリング剤が密着するためである。

【0033】シリコン系樹脂としては、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂であればよく市販品としては、信越化学社製KR-271、KR-255、東レ・ダウコーニング・シリコン社製SR-2410、SR-2406、SR-2411、東芝シリコン社製TSR-127B、TSR-144等があり、また必要に応じ触媒等を添加してもよい。また、変性シリコン系樹脂としては、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂等による変性シリコン樹脂が使用でき、市販品としては、信越化学社製KR-206（アルキッド樹脂変性）、KR-9706（アクリル樹脂変性）、ES-1001N（エポキシ樹脂変性）、東レ・ダウコーニングシリコン社製SR-2101（アルキッド樹脂変性）等がある。また、好ましくはストレートシリコン樹脂であり、特にメチルシリコン系樹脂のほうが被膜強度の面から好ましい。

【0034】本発明の樹脂コートキャリアにおける芯材としては、従来より公知のものが使用できる。例えば、鉄、コバルト等の強磁性体金属、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等が挙げられる。好ましくは、表面をコントロールし易いフェライトや鉄を用いるのがよく、特にフェライトが好ましい。

【0035】本発明におけるキャリア芯材の表面性は、表面性指数が1.0～2.1の範囲であることが好ましく、特に1.5～2.0が好適である。

【0036】表面性指数が1.0未満になると、表面性

が滑らかになりすぎ、またはキャリア芯材の粒子同士の焼結が生じ、一定の形状を保てなく均一な樹脂コートが難しくなる。また、余剰の樹脂でキャリア同士を造粒してしまい良好なコーティングができない。一方、表面性指数が2.1を超えると表面性が滑らかでなくなり、樹脂層がキャリア芯材の内部に浸み込んでしまい表面を均一にコーティングすることが難しく、また表面の比表面積に合わせて樹脂コート量を増やしても芯材の最表面の凸凹により樹脂被覆層の厚みが異なり、アミノシランカップリング剤の有効な働きが得られず、良好な耐久性は得られない。

【0037】ここでいう表面性指数とは、BET法による比表面積を空気透過法による比表面積で割った値で表わされ、キャリア表面性を評価する尺度となる。BET法による比表面積は、N<sub>2</sub>ガスの置換により、キャリア芯材の表面層の凸凹部分のみならず、表面から連続しているキャリア芯材内部の空孔をも測定することができ、樹脂コートにおいて抵抗制御を行う際の樹脂コート量の算出を行うのによい測定法である。また、空気透過法による比表面積は、セル中に充填したキャリアを空気が通過する際に要する時間より比表面積を測定する方法であり、その値は比較的キャリア芯材の表面部分に限定された面積を測定するのに適した測定法である。

【0038】よって、この双方の測定により得られたそれぞれの比表面積の値を、下記の式により算出することにより、表面性指数を表すことができる。

【0039】表面性指数=BET法による比表面積 (cm<sup>2</sup>/g) / 空気透過法による比表面積 (cm<sup>2</sup>/g)

【0040】例えば、BET法による比表面積測定としては、島津製作所製フローソープII 2300と同様または類似した装置を用いることができる。また、空気透過法による比表面積測定としては、島津製作所製SS-200と同様または類似した装置を用いることができる。

【0041】本発明におけるキャリア芯材の粒径は、平均粒径20~100μmが好ましく、特に30~65μmのものが好ましい。これは平均粒径が20μm未満になると、キャリア粒子の分布において微粉系が多く成り、1粒子当たりの磁化が低くなりキャリア飛散を生じる。また、キャリアの平均粒子が100μmを超えると、比表面積が低下しトナーの飛散が生じる。また、ベタ部分の多いフルカラーでは、特にベタ部の再現が悪く好ましくない。

【0042】本発明における被覆樹脂層を形成するために用いられる溶剤は、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、セルソルブチルアセテート等である。

【0043】樹脂被覆キャリア中の樹脂被覆量としては、樹脂被覆キャリア総量に対し0.1~5.0重量%であり、好ましくは0.15~2.0重量%、特に好ましくは、0.8~1.5重量%の範囲である。樹脂の被

覆量が0.1重量%未満になると、未発明に用いられるキャリア芯材の表面性指数の範囲(1.0~2.1)では、キャリア表面に均一な被覆を形成することができず、5.0重量%を超えると被覆層が厚くなりすぎキャリア粒子同士の造粒が発生し、均一なキャリア粒子が得られない傾向にある。

【0044】キャリア芯材上に被覆樹脂層を形成させる方法は、上記に示したアミノシランカップリング剤を含有したシリコン系樹脂または変性シリコン系樹脂を溶剤に溶解させた後、キャリア芯材を浸漬法、スプレー法、ハケ塗り等により、同一の樹脂溶液で均一に塗布した後に、乾燥により溶剤を飛ばし、その後焼付を行なう。

【0045】焼付装置としては、外部加熱方式または内部加熱方式のいずれでもよく、例えば、固定式または流動式電気炉、ロータリー式電気炉、バーナー炉でもよく、もしくはマイクロウェーブによる焼付でもよい。焼付温度としては、180~300℃が好ましく、特に220~280℃が最適である。また、当然のことながら、焼付温度が180℃未満ではアミノシランカップリング剤を含有するシリコン系樹脂または変性シリコン系樹脂の硬化が十分でなく、キャリア芯材との強靱な脱落のない被覆樹脂層は得られない。また、アミノシランカップリング剤とシリコン系ベースレジンの反応も充分に進まない。一方、300℃を超える温度ではシリコン系樹脂の一部やアミノシランカップリング剤の一部が分解することがあり、樹脂の表面層が荒れ、均一な被膜層が得られなくなる場合がある。

【0046】本発明のキャリアは、トナーと混合して二成分現像剤として用いられる。ここに用いられるトナーとしては、結着樹脂中に着色剤等を分散させたものである。トナーに使用する結着樹脂としては特に限定されるものではないが、ポリスチレン、クロロポリスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、さらにはロジン変性マレイン酸樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。これらは単独または混合して用いられる。

【0047】本発明に用いることのできる荷電制御剤としては、任意の適当なものを用いることができる。例えば、サリチル酸金属キレート、含金属モノアゾ染料、ニグロシン塩基等が挙げられる。

【0048】着色体としては、従来より知られている染料およびまたは顔料が使用可能であり、フルカラー用として用いられるものは使用可能である。例えば、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマネントレッド、パーマネントイエロー等を使用することができる。この着色剤の含有量は、結着樹脂100重量%に対し、0.5~10重量%程度でよい。その他、シリカ微粉体等の如き外添剤をトナーの粒子に応じ加えることができ

る。

【0049】本発明に係わるトナーを作成するには、例えば、上記した結着樹脂、荷電制御剤、着色剤をヘンシェルミキサー等の混合機で十分混合し、二軸押出機で混練後、冷却し混合物をフェザーミル等で粗粉碎後、ジェット粉砕機、風力分級材等を用い、粒径4~20 $\mu$ m（平均粒径7 $\mu$ m）の粒子とし、外添剤等を添加し、ミキサーで混合することにより得ることができる。

#### 【0050】

【実施例】以下、実施例等に基づき、本発明を具体的に説明する。

#### 【0051】実施例1

表1に示されるように、フェライト粒子（商品名：F-2035、パウダーテック社製）を用い、平均粒径65 $\mu$ m、表面性指数1.3（BET法比表面積：267 $\text{cm}^2/\text{g}$ 、空気透過法比表面積：205 $\text{cm}^2/\text{g}$ ）にしたキャリア芯材に、シリコン系樹脂（商品名：SR-2411、固形分20重量%、東レ・ダウコーニング・シリコン社製）の固形分に対し、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン（アミノ当量：163）を8重量%混合し、トルエン溶剤に溶解させ、流動床を用いてキャリア芯材に対し、0.7重量%コーティングし、さらに200℃で2時間焼付を行い、上記樹脂によって被覆されたキャリアを得た。

【0052】このキャリア評価に使用したトナーとしては、ミノルタカメラ社製市販のCF-70用マゼンダ、シアン、イエロー、ブラックの各種トナーを用いた。このキャリアと、上記に示した各色トナーを用い、各色ともトナー濃度を8.0重量%の現像剤に調製し、CF-70（ミノルタカメラ社製）を用い、耐刷評価を行った。また、その際の画像評価（画像濃度、画像上カブリ、キャリア付着、トナー飛散、帯電量の環境変動、帯電立上り特性、総合評価）を表2に示す。

【0053】なお、表2において、◎~×の5ランクで表わし、画像評価に対し、ランク付けを行った。△以上が実用上可能なレベルである。具体的な評価方法は、下記の通りである。

#### 【0054】[キャリアの画像評価]

①：画像濃度（I. D.）

適正露光条件下でコピーし、I. D. の評価を行った。ベタ部の画像濃度をマクベス濃度計により測定してランク付けを行った。

◎：均一に濃度ムラがなく、原稿濃度を非常によく再現している

○：濃度ムラがなく、原稿濃度を再現している

△：画像濃度がよく乗っている（実用上可能なレベル）

▲：濃度ムラがあり、またはエッジ効果があり、不均一な画像であり、原稿濃度に対し、画像濃度が低い

×：全体に画像濃度が低く、原稿濃度と比べて大きく濃度低下している

(6)

#### 【0055】②：画像上カブリ

画像上のカブリについては、白地画像上のトナーカブリを日本電色工業社製測色色差計Z-300またはこれと同等の装置を用いて評価し、ランク付けを行った。

◎：0.5%未満

○：0.5~1.0%未満

△：1.0~1.5%未満

▲：1.5~2.5%未満

×：2.5%以上

#### 10 【0056】③：キャリア付着

画像上のキャリア付着、すなわち白斑のレベルを評価し、ランク付けを行った。

◎：A3用紙10枚中にないこと

○：A3用紙10枚中に1~5個

△：A3用紙10枚中に5個超、A3用紙3枚中に3個以内

▲：A3用紙3枚中に5個超、10個以内

×：A3用紙3枚中に10個超

#### 【0057】④：トナー飛散

20 複写紙の汚れとなるトナー飛散程度、帯電チャージャー汚れ等、好ましくないトナー飛散状態を評価し、ランク付けを行った。

#### 【0058】⑤：帯電の環境変動

現像剤を10℃、15%の環境下で24時間保管後の帯電量（ $Q_{LL}$ ）および30℃、85%の環境下で24時間保管後の（ $Q_{HH}$ ）を求め、

その差 $\Delta Q$ ；

$$\Delta Q = Q_{LL} - Q_{HH} (\mu\text{C/g})$$

を求め、ランク付けを行うことにより、帯電の環境変動を評価した。

30 ◎： $\Delta Q = 3 \mu\text{C}$  以内

○： $\Delta Q = 3 \mu\text{C}$  を超え、 $5 \mu\text{C}$  以内

△： $\Delta Q = 5 \mu\text{C}$  を超え、 $7 \mu\text{C}$  以内

▲： $\Delta Q = 7 \mu\text{C}$  を超え、 $12 \mu\text{C}$  以内

×： $\Delta Q = 12 \mu\text{C}$  を超える

帯電量の測定は、細川ミクロン社製E-SPART ANALYZERまたはこれと同等の装置を用いて求めた。

#### 【0059】⑥：帯電の立上り性

40 新規トナーを補給した現像剤を、現像機内にて攪拌混合し、補給トナーに対する帯電付与速度を攪拌時間における帯電量変動値から求め、ランク付けを行うことにより、帯電の立上り性を評価した。

◎：帯電立上り性評価において、非常に良好なレベル

○：帯電立上り性評価において、問題のないレベル

△：帯電立上り性評価において、実用上使用可能なレベル

▲：帯電立上り性評価において、問題があり、使用できないレベル

50 ×：問題があり、実用上使用できないレベル



## 【0060】⑦：総合評価

耐刷テストの各画像評価（画像濃度、画像上のカブリ、キャリア付着、トナー飛散、帯電の環境変動、帯電の立上り性）を総合的に評価し、ランク付けを行った。

◎：各画像評価において、非常に良好なレベル

○：各画像評価において、問題のないレベル

△：各画像評価において、実用上使用可能なレベル

▲：各画像評価において、問題がある項目があり、使用できないレベル

×：殆どの評価において問題があり、実用上使用できないレベル

## 【0061】実施例2

表1に示されるように、フェライト粒子（商品名：F-400、パウダーテック社製）を用い、平均粒径 $26\mu\text{m}$ 、表面性指数2.1（BET法比表面積： $1217\text{cm}^2/\text{g}$ 、空気透過法比表面積： $580\text{cm}^2/\text{g}$ ）にしたキャリア芯材に、シリコン系樹脂（商品名：SR-2411、固形分20重量%、東レ・ダウコーニング・シリコン社製）の固形分に対し、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン（アミノ当量：163）を25重量%混合し、実施例1と同様の方法で、キャリア芯材に対し2.1重量%コーティングし、さらに $280^\circ\text{C}$ で3時間焼付を行い、上記樹脂によって被覆されたキャリアを得た。

【0062】このキャリアと、実施例1で用いた各トナーを使用し、各色ともトナー濃度8.0重量%の現像剤に調製し、CF-70（ミノルタカメラ社製）を用い、耐刷評価を行った。また、その際の画像評価を表2に示す。

## 【0063】実施例3

表1に示されるように、フェライト粒子（商品名：F-300、パウダーテック社製）を用い、平均粒径 $44\mu\text{m}$ 、表面性指数1.7（BET法比表面積： $546\text{cm}^2/\text{g}$ 、空気透過法比表面積： $322\text{cm}^2/\text{g}$ ）にしたキャリア芯材に、シリコン系樹脂（商品名：SR-2411、固形分20重量%、東レ・ダウコーニング・シリコン社製）の固形分に対し、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン（アミノ当量：221）を16重量%混合し、実施例1と同様の方法で、キャリア芯材に対し0.9重量%コーティングし、さらに $250^\circ\text{C}$ で3時間焼付を行い、上記樹脂によって被覆されたキャリアを得た。

【0064】このキャリアと、実施例1で用いた各トナーを使用し、各色ともトナー濃度8.0重量%の現像剤に調製し、CF-70（ミノルタカメラ社製）を用い、耐刷評価を行った。また、その際の画像評価を表2に示す。

## 【0065】実施例4

表1に示されるように、フェライト粒子（商品名：F-350、パウダーテック社製）を用い、平均粒径 $38\mu\text{m}$

m、表面性指数1.9（BET法比表面積： $705\text{cm}^2/\text{g}$ 、空気透過法比表面積： $371\text{cm}^2/\text{g}$ ）にしたキャリア芯材に、シリコン系樹脂（商品名：SR-2411、固形分20重量%、東レ・ダウコーニング・シリコン社製）の固形分に対し、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン（アミノ当量：221）を20重量%混合し、実施例1と同様の方法で、キャリア芯材に対し1.5重量%コーティングし、さらに $280^\circ\text{C}$ で3時間焼付を行い、上記樹脂によって被覆されたキャリアを得た。

【0066】このキャリアと、実施例1で用いた各トナーを使用し、各色ともトナー濃度8.0重量%の現像剤に調製し、CF-70（ミノルタカメラ社製）を用い、耐刷評価を行った。また、その際の画像評価を表2に示す。

## 【0067】実施例5

表1に示されるように、フェライト粒子（商品名：F-2535、パウダーテック社製）を用い、平均粒径 $60\mu\text{m}$ 、表面性指数1.5（BET法比表面積： $347\text{cm}^2/\text{g}$ 、空気透過法比表面積： $231\text{cm}^2/\text{g}$ ）にしたキャリア芯材に、シリコン系樹脂（商品名：SR-2411、固形分20重量%、東レ・ダウコーニング・シリコン社製）の固形分に対し、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン（アミノ当量：221）を12重量%混合し、実施例1と同様の方法で、キャリア芯材に対し0.8重量%コーティングし、さらに $240^\circ\text{C}$ で3時間焼付を行い、上記樹脂によって被覆されたキャリアを得た。

【0068】このキャリアと、実施例1で用いた各トナーを使用し、各色ともトナー濃度8.0重量%の現像剤に調製し、CF-70（ミノルタカメラ社製）を用い、耐刷評価を行った。また、その際の画像評価を表2に示す。

## 【0069】実施例6

表1に示されるように、フェライト粒子（商品名：F-3040、パウダーテック社製）を用い、平均粒径 $47\mu\text{m}$ 、表面性指数1.8（BET法比表面積： $557\text{cm}^2/\text{g}$ 、空気透過法比表面積： $310\text{cm}^2/\text{g}$ ）にしたキャリア芯材に、シリコン系樹脂（商品名：SR-2411、固形分20重量%、東レ・ダウコーニング・シリコン社製）の固形分に対し、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン（アミノ当量：221）を6重量%混合し、実施例1と同様の方法で、キャリア芯材に対し0.3重量%コーティングし、さらに $220^\circ\text{C}$ で2時間焼付を行い、上記樹脂によって被覆されたキャリアを得た。

【0070】このキャリアと、実施例1で用いた各トナーを使用し、各色ともトナー濃度8.0重量%の現像剤に調製し、CF-70（ミノルタカメラ社製）を用いて、耐刷評価を行った。また、その際の画像評価を表2



に示す。

#### 【0071】実施例7

表1に示されるように、フェライト粒子（商品名：F-3035、パウダーテック社製）を用い、平均粒径54  $\mu\text{m}$ 、表面性指数1.8（BET法比表面積：484  $\text{cm}^2/\text{g}$ 、空気透過法比表面積：270  $\text{cm}^2/\text{g}$ ）にしたキャリア芯材に、変性シリコン系樹脂（商品名：KR-9706、固形分50重量%、信越化学社製）の固形分に対し、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン（アミノ当量：179）を6重量%混合し、実施例1と同様の方法で、キャリア芯材に対し0.4重量%コーティングし、さらに220℃で3時間焼付を行い、上記樹脂によって被覆されたキャリアを得た。

【0072】このキャリアと、実施例1で用いた各トナーを使用し、各色ともトナー濃度8.0重量%の現像剤に調製し、CF-70（ミノルタカメラ社製）を用いて、耐刷評価を行った。また、その際の画像評価を表2に示す。

#### 【0073】実施例8

表1に示されるように、フェライト粒子（商品名：F-1530、パウダーテック社製）を用い、平均粒径85  $\mu\text{m}$ 、表面性指数1.1（BET法比表面積：188  $\text{cm}^2/\text{g}$ 、空気透過法比表面積：170  $\text{cm}^2/\text{g}$ ）にしたキャリア芯材に、変性シリコン系樹脂（商品名：KR-9706、固形分50重量%、信越化学社製）の固形分に対し、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン（アミノ当量：179）を6重量%混合し、実施例1と同様の方法で、キャリア芯材に対し0.4重量%コーティングし、さらに220℃で3時間焼付を行い、上記樹脂によって被覆されたキャリアを得た。

【0074】このキャリアと、実施例1で用いた各トナーを使用し、各色ともトナー濃度6.0重量%の現像剤に調製し、CF-70（ミノルタカメラ社製）を用いて、耐刷評価を行った。また、その際の画像評価を表2に示す。

#### 【0075】実施例9

表1に示されるように、フェライト粒子（商品名：F-400、パウダーテック社製）を用い、平均粒径30  $\mu\text{m}$ 、表面性指数3.5（BET法比表面積：2075  $\text{cm}^2/\text{g}$ 、空気透過法比表面積：592  $\text{cm}^2/\text{g}$ ）にしたキャリア芯材に、変性シリコン系樹脂（商品名：KR-9706、固形分50重量%、信越化学社製）の固形分に対し、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン（アミノ当量：163）を25重量%混合し、実施例1と同様の方法で、キャリア芯材に対し2.1重量%コーティングし、さらに280℃で3時間焼付を行い、上記樹脂によって被覆されたキャリアを得た。

【0076】このキャリアと、実施例1で用いた各トナーを使用し、各色ともトナー濃度8.0重量%の現像剤に調製し、CF-70（ミノルタカメラ社製）を用い

て、耐刷評価を行った。また、その際の画像評価を表2に示す。

#### 【0077】比較例1

表1に示されるように、実施例1で使用したキャリア芯材を用い、シリコン系樹脂（商品名：SR-2411、固形分20重量%、東レ・ダウコーニング・シリコン社製）の固形分に対し、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン（アミノ当量：163）を3重量%混合し、実施例1と同様の方法および同一樹脂量でコーティング、焼付を行いキャリアを得た。

【0078】このキャリアを、実施例1と同様に現像剤に調製し、同様のマシンを用いて耐刷評価を行った。また、その際の画像評価を表2に示す。

#### 【0079】比較例2

表1に示されるように、実施例1で使用したキャリア芯材を用い、シリコン系樹脂（商品名：SR-2411、固形分20重量%、東レ・ダウコーニング・シリコン社製）の固形分に対し、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン（アミノ当量：163）を30重量%混合し、実施例1と同様の方法および同一樹脂量でコーティング、焼付を行いキャリアを得た。

【0080】このキャリアを、実施例1と同様に現像剤に調製し、同様のマシンを用いて耐刷評価を行った。また、その際の画像評価を表2に示す。

#### 【0081】比較例3

表1に示されるように、実施例7で使用したキャリア芯材を用い、N- $\beta$ -（アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン（アミノ当量：103）を、実施例7で使用したのと同一樹脂に同一比率で混合し、実施例7と同様の方法および同一樹脂量でコーティング、焼付を行いキャリアを得た。

【0082】このキャリアを、実施例7と同様に現像剤に調製し、同様のマシンを用いて耐刷評価を行った。また、その際の画像評価を表2に示す。

#### 【0083】比較例4

表1に示されるように、実施例7で使用したキャリア芯材を用い、 $\gamma$ -N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン（アミノ当量：255）を、実施例7で使用したのと同一樹脂に同一比率で混合し、実施例7と同様の方法および同一樹脂量でコーティング、焼付を行いキャリアを得た。

【0084】このキャリアを、実施例7と同様に現像剤に調製し、同様のマシンを用いて耐刷評価を行った。また、その際の画像評価を表2に示す。

#### 【0085】比較例5

表1に示されるように、フェライト粒子（商品名：F-8020、パウダーテック社製）を用い、平均粒径150  $\mu\text{m}$ 、表面性指数1.3（BET法比表面積：146  $\text{cm}^2/\text{g}$ 、空気透過法比表面積：113  $\text{cm}^2/\text{g}$ ）にしたキャリア芯材に、シリコン系樹脂（商品名：SR

ー2411、固形分20重量%、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製)の固形分に対し、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン(アミノ当量:163)を30重量%混合し、実施例1と同様の方法で、キャリア芯材に対し0.3重量%コーティングし、さらに200℃で2時間焼付を行い、上記樹脂により被覆されたキャリアを得た。

【0086】このキャリアと、実施例1で用いた各トナーを使用し、各色ともトナー濃度5.0重量%の現像剤に調製し、CF-70(ミノルタカメラ社製)を用いて、耐刷評価を行った。また、その際の画像評価を表2に示す。

#### 【0087】比較例6

表1に示されるように、フェライト粒子(商品名:F-2035、パウダーテック社製)を用い、平均粒径65μm、表面性指数5.5(BET法比表面積:1750cm<sup>2</sup>/g、空気透過法比表面積:318cm<sup>2</sup>/g)にしたキャリア芯材に、シリコーン系樹脂(商品名:SR-2411、固形分20重量%、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製)の固形分に対し、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン(アミノ当量:163)を30重量%混合し、実施例1と同様の方法で、キャリア芯材に対し0.3重量%コーティングし、さらに200℃で2時間焼付を行い、上記樹脂により被覆されたキャリアを得た。

【0088】このキャリアと、実施例1で用いた各トナーを使用し、各色ともトナー濃度8.0重量%の現像剤に調製し、CF-70(ミノルタカメラ社製)を用いて、耐刷評価を行った。また、その際の画像評価を表2に示す。

#### 【0089】比較例7

表1に示されるように、フェライト粒子(商品名:F-500、パウダーテック社製)を用い、平均粒径17μm、表面性指数5.5(BET法比表面積:4854cm<sup>2</sup>/g、空気透過法比表面積:883cm<sup>2</sup>/g)にし

たキャリア芯材に、シリコーン系樹脂(商品名:SR-2411、固形分20重量%、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製)の固形分に対し、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン(アミノ当量:163)を3重量%混合し、実施例1と同様の方法で、キャリア芯材に対し5.0重量%コーティングし、さらに180℃で2時間焼付を行い、上記樹脂により被覆されたキャリアを得た。

【0090】このキャリアと、実施例1で用いた各トナーを使用し、各色ともトナー濃度9.0重量%の現像剤に調製し、CF-70(ミノルタカメラ社製)を用いて、耐刷評価を行った。また、その際の画像評価を表2に示す。

#### 【0091】比較例8

表1に示されるように、実施例1で使用したキャリア芯材を用い、シリコーン系樹脂(商品名:SR-2411、固形分20重量%、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製)をトルエン溶剤に溶解後、流動床を用いてキャリア芯材に対し0.7重量%コーティングした。その際、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシランを、上記シリコーン系樹脂液に徐々に添加し、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン濃度が徐々に薄くなるようにし、アミノシランカップリング剤の濃度がシリコーン系樹脂に対し、濃度勾配をもつようにコーティングした。また、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシランはシリコーン系樹脂に対し、合計8重量%含有する量を添加した。さらに、200℃で2時間焼付を行い、上記樹脂により被覆されたキャリアを得た。

【0092】このキャリアを、実施例1と同様に現像剤に調製し、CF-70(ミノルタカメラ社製)を用いて、耐刷評価を行った。また、その際の画像評価を表2に示す。

#### 【0093】

#### 【表1】

実施例・ 比較例	芯材		樹脂被覆内容				焼付条件	
	平均粒 径 ( $\mu$ m)	表面 性指 数	アミノシランカップリ ング剤		比率 *1 (wt%)	樹脂被 覆量 (wt%)	温度 ( $^{\circ}$ C)	時間 (hr)
			種類	アミノ 当量				
実施例 1	65	1.3	$\gamma$ -アミノプロピルメチ ルジメチキシラン	163	8	0.7	200	2
実施例 2	26	2.1	$\gamma$ -アミノプロピルメチ ルジメチキシラン	163	25	2.1	280	3
実施例 3	44	1.7	$\gamma$ -アミノプロピルトリ エトキシラン	221	16	0.9	250	3
実施例 4	38	1.9	$\gamma$ -アミノプロピルトリ エトキシラン	221	20	1.5	280	3
実施例 5	60	1.5	$\gamma$ -アミノプロピルトリ エトキシラン	221	12	0.8	240	3
実施例 6	47	1.8	$\gamma$ -アミノプロピルトリ エトキシラン	221	6	0.3	220	2
実施例 7	54	1.8	$\gamma$ -アミノプロピルトリ メトキシラン	179	6	0.4	220	3
実施例 8	85	1.1	$\gamma$ -アミノプロピルトリ メトキシラン	179	6	0.4	220	3
実施例 9	30	3.5	$\gamma$ -アミノプロピルメチ ルジメチキシラン	163	25	2.1	280	3
比較例 1	65	1.3	$\gamma$ -アミノプロピルメチ ルジメチキシラン	163	3	0.7	200	2
比較例 2	65	1.3	$\gamma$ -アミノプロピルメチ ルジメチキシラン	163	30	0.7	200	2
比較例 3	54	1.8	N- $\beta$ -(アミノエチル - $\gamma$ -アミノプロピル メチルジメチキシラン	103	6	0.4	220	3
比較例 4	54	1.8	$\gamma$ -N-フェニルアミノ プロピルトリメトキシラン	255	6	0.4	220	3
比較例 5	150	1.3	$\gamma$ -アミノプロピル メチルジメチキシラン	163	30	0.3	200	2
比較例 6	65	5.5	$\gamma$ -アミノプロピル メチルジメチキシラン	163	30	0.3	200	2
比較例 7	17	5.5	$\gamma$ -アミノプロピル メチルジメチキシラン	163	3	5.0	180	2
比較例 8	65	1.3	$\gamma$ -アミノプロピルメチ ルジメチキシラン	163	8 *2	0.7	200	2

\*1: 被覆樹脂中のアミノシランカップリング剤の比  
率。

\*2: 濃度勾配を有する。

【0094】

【表2】

実施例・ 比較例	実 写 評 価 結 果												総合 評価
	画像濃度		画像上 カブリ		キャリア 付着		トナー 飛散		帯電量環境 変動		帯電量 立上り性		
	初期	10 <sup>5</sup>	初期	10 <sup>5</sup>	初期	10 <sup>5</sup>	初期	10 <sup>5</sup>	初期	10 <sup>5</sup>	初期	10 <sup>5</sup>	
実施例1	○	◎	○	△	△	△	○	△	○	○	○	△	○
実施例2	○	△	○	○	▲	▲	○	○	○	△	○	○	○
実施例3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例4	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例5	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	◎
実施例6	◎	◎	○	○	△	○	○	△	◎	○	○	△	○
実施例7	◎	◎	○	○	△	○	○	△	○	○	○	△	○
実施例8	△	△	△	▲	○	◎	△	△	△	△	△	▲	△
実施例9	○	△	△	○	▲	▲	△	○	△	▲	△	△	△
比較例1	○	○	×	×	△	○	▲	×	×	×	×	×	×
比較例2	▲	×	○	▲	△	×	○	×	▲	×	○	▲	▲
比較例3	○	○	○	×	△	▲	○	×	▲	×	○	×	▲
比較例4	○	○	×	×	○	○	×	×	▲	×	×	×	×
比較例5	▲	×	▲	×	○	△	×	×	▲	×	×	×	×
比較例6	△	▲	▲	▲	×	×	▲	×	▲	×	×	×	×
比較例7	△	△	▲	×	×	×	▲	×	▲	×	×	×	×
比較例8	○	○	○	×	△	×	○	×	△	×	○	×	▲

## 【0095】

【発明の効果】以上のような本発明のキャリアおよび該キャリアを用いた現像剤にあっては、キャリア芯材にアミノシランカップリング剤を含有させたシリコーン系樹脂または変性シリコーン系樹脂からなる被覆樹脂層を有し、当該被覆樹脂層中のアミノシランカップリング剤の含有割合およびアミノシランカップリング剤のアミノ当

量を一定範囲に制御することにより、環境安定性に優れ、耐刷時に補給されるトナーに対し、瞬時に帯電能力を付与させることができる帯電立上りの良い耐久性のあるキャリアおよび現像剤を得ることができる。また、本発明の製造方法によって、上記特性を有するキャリアが良好に得られる。

フロントページの続き

(72) 発明者 本庄 俊夫  
千葉県柏市十余二217番地パウダーテック  
株式会社内